

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY



GERMAN PATENT OFFICE

**PUBLISHED EXAMINED
APPLICATION**

1,274,082

U.S. Appln: 10/075,213.

Filed 2/13/2002

File: FI026US CNT

IPC:

B 01 i
C 01 f

German

classification:

12g-1/01

12m-7/04

12m-11/46

Number:

1,274,082

File number:

P 12 74 082.8-41 (D 43338)

Application date: January 13, 1964

Date laid open to public inspection: August 1, 1968

1

The invention concerns a flow reactor for precipitations with multiple inlet nozzles for liquid media, whose extended centerlines have a common point of intersection and which is provided with an outlet for the reaction product. With this flow reactor, precipitants with defined physical properties can be produced continuously.

It is known to carry out precipitations in apparatuses in which the complete mixing of liquid reactants or reactants dissolved in liquids is obtained primarily through stirring with the help of extremely varied mechanical stirring systems. The reaction products remain for a specified time in the reaction medium to permit the still unreacted reactants to further react with each other and to homogenize the precipitated reaction product. These procedures run either discontinuously or semicontinuously. Apparatuses for this are known that are provided with stirring mechanisms for the precipitation of pigments and aluminum hydroxide.

These apparatuses have the very great disadvantage that deposits of the reaction product form on the stirrer and on the walls of the apparatuses, which, in turn, have an uncontrolled effect on the precipitated, e.g., crystallized, reaction products. This causes local differences in supersaturation and, consequently, the formation of an inhomogeneous product with regard to particle size and phase composition. Leaving the precipitated reaction products in the reaction medium results in the fact that nucleus formation and growth occurs in a vessel. Thus, crystals already formed act as nucleation cores. Here again, a product develops that is nonuniform with regard to x-ray phase composition and particle size. This process is particularly widespread in crystallized reaction products that tend to form metastable compounds. Moreover, it is not possible, using the known apparatuses, to perform precipitations continuously. As a result of all these interfering factors, it is possible to produce precipitants with defined physical properties only under very complex conditions.

Also known are numerous apparatuses with multiple inlet nozzles for liquid media, whose extended centerlines have a common point of intersection and which are provided with an outlet for the reaction product.

Flow reactor for precipitations

Applicant:

German Academy of Sciences in Berlin,
Berlin-Aldershof, Rudower Chaussee, 116-125

Designated as inventor:

Dr. Dr. [sic] Peter Adolf Thießen,
Berlin-Friedrichshagen;
Dr. Ursula Steinike, Berlin-Grünau

2

Thus, the British patent 765,764 disclosed a spherical reactor for the continuous performance of reactions primarily in the gas phase. On the inside wall of the reactor, two systems of tangentially arranged feed nozzles are installed such that the nozzles of one system lie in a large circle on the inside surface of the reactor and the nozzles of the other system lie on circles on the inside surface of the reactor, whereby the circles of one system run perpendicular to the large circle of the other system on the inside surface. The streams that come out of the nozzles of the two systems flow along the inside wall of the spherical reactor and impinge upon each other at right angles thereon. The mixing, and sometimes also the reaction of the reactants coming out of the two nozzles systems, thus occurs essentially on the inside wall of the reactor under active participation of the wall itself. An outlet is provided in the upper part of the reactor for evacuation of the gaseous reaction products.

The patent states that the reactor should also be suitable for continuous reactions in the liquid phase. However, this is not true for the case where, through reactions in the liquid phase, precipitants with defined physical properties, e.g., with regard to particle size, x-ray phase composition, are to be obtained. No such precipitants can be obtained with the reactor since the mixing and the reaction take place on the inside wall of the reactor, whereby the wall reaction has an interfering effect on the precipitations. Thus, reaction products precipitate on the wall, which, in turn, have an uncontrolled effect on the precipitated reaction products collecting in the lower part of the reactor.

The French patent 1,052,849 describes a process and apparatuses for the mixture of liquids or liquefied substances, whereby these liquids or liquefied substances may also contain solid substances in a finely dispersed state. The apparatuses are provided for the preparation of mixtures, emulsions, or dispersions. Reactions between two or more substances may also be run in these apparatuses, optionally, in the presence of catalysts. The mixing and bringing into contact of the liquids or liquefied substances occurs in a container via one or a plurality of opposing coaxial nozzles that dip into a liquid. The streams of liquid coming out of the nozzles impinge upon each other in a point located between the nozzles (mixing zone). However, no precipitants with defined physical properties can be produced by reactions in the liquid medium using the apparatuses. The mixing of the reactants is inadequate for this, and the precipitated reaction products that collect in the lower part of the container surrounding the nozzles and precipitate partially thereon are acted upon in an uncontrolled manner by the deposited reaction products such that only a precipitation product that is nonuniform with regard to x-ray phase composition and particle size develops.

Also, using the apparatus for the production of emulsions and dispersions described in the British patent 331,928, no precipitants with defined physical properties can be produced, primarily due to interfering wall influences and inadequate mixing. This apparatus consists essentially of at least two spray nozzles arranged opposite each other in a chamber. Through each of these nozzles, a liquid, e.g., an oil, is sprayed using steam, air, or another appropriate gas as an atomizer. The mixing of the two sprayed liquids takes place in a mixing zone between the two nozzles. The thus more or less well mixed (emulsified or dispersed) liquid drips or trickles along the chamber wall into a receiver, from which it can be removed or also can be fed back to the spray nozzles.

The object of the invention is now to provide an apparatus by means of which it is possible to perform chemical reactions in liquid media for the continuous production of precipitants whose physical properties are defined, while ruling out interfering wall influences and with simultaneous intensive mixing of liquid and/or inorganic and/or organic reactants dissolved in liquids.

The object has been accomplished by a flow reactor for precipitations with multiple inlet nozzles for liquid media whose extended centerlines have a common point of intersection and which is provided with an outlet for the reaction product. This flow reactor is characterized by a vertically arranged central nozzle and at least three secondary nozzles surrounding it, installed at uniform distances from each other, whose direction is determined by an angle between 10 and 80°, which each centerline of a secondary nozzle forms with the centerline of the central nozzle at the point of intersection of these lines below the nozzle opening of the central nozzle, as well as a feed that is movably connected with a sloping, temperature-controllable discharge

line, with a preferably circular cross-section. The radius of the nozzle opening of the central nozzle should correspond to the sum of the radii of the nozzle openings of the secondary nozzles.

An embodiment of the invention depicts how the object is accomplished in detail or how the flow reactor is designed with reference to a schematic drawing. The arrangement of the flow reactor is disclosed thereby. At the same time, its mode of operation is explained for an application. The invention is not, however, restricted to the embodiment of the object of the invention. The drawings depict:

Fig. 1 a front view of the flow reactor,

Fig. 2 a top plan view of one arrangement of the nozzles.

An arrangement of nozzles 3, 7 linked with connectors 2, 4 for storage vessels for inorganic and/or organic reactants is linked, directly or indirectly and horizontally movably, with a closed, temperature-controllable discharge line 12 with a circular cross-section via a vertically arranged feed 13. The arrangement of the nozzles 3, 7 consists of a concentrically and vertically arranged central nozzle 3 in an intermediate vessel 1 that includes a connector 2 for a storage vessel, which central nozzle has a connector 4 for an additional storage vessel, and three secondary nozzles 7 installed on the lower part of the intermediate vessel 1 at uniform distances from each other and with opening 6 uniformly aimed toward the opening 6 of the central nozzle 3. The direction of each secondary nozzle 7 is determined by an angle 8, which each centerline 9 of a secondary nozzle 7 forms with the centerline 10 of the central nozzle 3 at the point of intersection 11 with this line below the opening 6 of the central nozzle 3. The angle 8 for the direction of each secondary nozzle 7 equals, uniformly for each secondary nozzle 7, between 10 and 80°. (In the region of the point of intersection 11 of the centerline 9, 10, the streams of liquid coming out of the nozzles 3, 7 converge to form a zone, the mixing zone, during use of the flow reactor.) The radius of the opening 6 of the central nozzle 3 corresponds to the sum of the radii of the openings 5 of the secondary nozzles 7. All nozzles 3, 7 are arranged rigidly and precisely adjusted. It is, however, more expedient to arrange all nozzles 3, 7 detachably in order to enable a precise adjustment of the streams of liquid coming out of the nozzles 3, 7 and variation of the size of the opening radii, based on the interdependencies. An important interdependency exists between the exit speed of the liquid media from the nozzles 3, 7 and the opening radii of the nozzles 3, 7. The shape of the nozzle opening has no noteworthy effect.

The closed, temperature-controllable discharge line 12 is directly or indirectly and horizontally movably linked via a vertically arranged feed 13 with the arrangement of the nozzles 3, 7. The connection between the feed 13 and the discharge line 12 is rigid or detachable. The length of the feed 13 and, consequently, the distance of the discharge line 12 from the mixing zone is a function of the exit speed of the liquid media from the nozzles 3, 7 and is determined thereby

The discharge line 12 has a circular cross-section. The size of cross-section and the length of the discharge line 12 depend on the type and quantity of the reaction products to be precipitated. The slope of the discharge line 12 is adapted to the flow speed and the retention time of the reaction products located in their medium. The discharge line 12 may have openings at specific intervals for the installation of devices for temperature measurement, pH measurement, etc.

During use of the flow reactor according to the invention, an inorganic or organic reactant found in a liquid medium is delivered under pressure through the central nozzle 3. The second inorganic or organic reactant also found in a liquid medium is delivered under pressure through the secondary nozzles 7. All resulting liquid streams converge below the opening 6 of the central nozzle 3 to form the mixing zone with intensive mixing and simultaneous precipitation. The precipitated inorganic or organic reaction product found in a medium flows continuously through the feed 13 into the discharge line 12. In the discharge line 12, in which the reaction product continues to flow continuously, a selective influencing of the product occurs such that, after continuously leaving the discharge line 12, it is obtained with defined physical properties, such as particle size and x-ray phase composition.

Using the following two examples, the mode of operation of the flow reactor according to the invention for its use will be explained in further detail in comparison with the conventional manner of production of precipitates. Example 1 describes the production of aluminum oxide with a high degree of crystallinity for catalyst purposes, and Example 2 describes the production of raw lithopone. The use of the flow reactor is, however, not limited to these examples.

Example 1

Starting materials

1. Sodium aluminate solution (roughly 8.8 g aluminum per liter and 1.25 % sodium) was precipitated with 4-% nitric acid.
2. Aqueous aluminum nitrate solution (roughly 8.8 g aluminum per liter) was precipitated with 10-% ammonia.

Description of production

The production of the aluminum hydroxide was carried out both in the conventional manner (referred to as a in the following) and with the flow reactor (referred to as b in the following). In both cases, pH ranges of 5, 7, 9 with a pH stability of ± 0.1 and temperatures of 30, 90 °C with a stability of ± 0.05 °C were maintained.

In case a, the precipitations were performed in a temperature-controlled glass container under stirring, whereby the measuring in of the starting solutions (sodium aluminate solution or aluminum nitrate solution and nitric acid or ammonia, respectively) took place from vessels that operated according to the principle of Mariotte's flasks. Complete mixing of the incoming solutions was obtained by stirring. The precipitated reaction product was left in the original

solution after a certain time and stirred to allow the still unreacted solutions to react further and to homogenize the crystalline precipitates produced. Deposits of the reaction products, which, in turn, affected the precipitated crystalline reaction products, formed on the stirrer and on the walls of glass container.

In case b, the operation was performed with a flow reactor made of glass, which had the secondary nozzles 7 and a closed, temperature-controllable discharge line 12. The discharge line 12 had, at specific intervals, openings into which devices for temperature and pH measurement were installed. The precipitations were performed such that the aluminum solution (sodium aluminate or aluminum nitrate solution, respectively) was delivered under pressure through the central nozzle 3, which solutions converge in the mixing zone 11 with the nitric acid or ammonia, respectively, under intensive mixing and simultaneous precipitation. The reaction product passed through the feed 13 into the discharge line 12. The slope of the discharge line 12 was adapted to the flow speed and the retention time of the precipitated reaction products in their original solution. In the discharge line 12, in which the precipitated product flows continuously, a selective influencing of the product occurred, such that after leaving the discharge line 12, precipitated crystalline products with defined physical properties, such as particle size and x-ray phase composition, were obtained.

Both in case a and in case b, the products obtained were washed under defined conditions, dried at 105 °C, and a portion was calcined for 4 hours at 450 °C. The precipitated products and the calcined products were analyzed according to various known analytical methods.

Results

The formation of the hydroxides is largely dependent on the precipitation conditions (temperature, concentration, pH). According to these conditions, boehmite, bayerite, and hydrargillite are formed.

The hydroxides (a) are frequently amorphous or significantly less crystalline from a purely qualitative standpoint than the hydroxides (b) and also do not present reproducible dependency on the pH.

By calcination of the hydroxides at 450 °C for 4 hours, the oxides were produced. The crystalline proportion in all oxides (a) was approximately 25%; in all oxides (b), approximately 60%. This is caused by the different crystallinity of the hydroxides (a) and (b). The degree of crystallinity of the hydroxides (b) is greater than that of the hydroxides (a).

The x-ray phase analysis revealed that the oxides (b) could be positively identified. An unambiguous categorization of the oxides (a) is not always possible. There are in general only one to three reflections that are typical for all aluminum oxides (except $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). The oxides (b) and also the hydroxides (b) are definable by x-ray and are uniform in their composition.

The oxides (a) and hydroxides (a) present no defined crystallographic shapes. In contrast, the hydroxides (b) and

oxides (b) are very uniformly formed, often even spherical.

The hydroxides (b) and oxides (b) have a uniform particle size distribution curve, whose maximum is always constant at 0.25μ , whereas the hydroxides (a) and oxides (a) have multiple particle size maxima.

The catalytic properties of the oxides (b) are significantly better than those of the oxides (a).

Example 2

Starting materials

1-molar aqueous zinc sulfate solution was precipitated with 1-molar aqueous barium sulfide solution.

Description of production

The production of the raw lithopone was performed both in the conventional manner (referred to as a in the following) and with the flow reactor (referred to as b in the following). In both cases, pH ranges of 4, 6, 8 with pH stability of ± 0.1 and temperatures of 30, 60, 90 °C with stability of ± 0.05 °C were maintained.

In case a, the precipitations were performed as described in Example 1.

In case b, the flow reactor used corresponded to the embodiment used in Example 1. The precipitations were carried out such that the zinc sulfate solution was delivered under pressure via the central nozzle 3, which solution combined in the mixing zone 11 with the barium sulfide under intensive mixing and simultaneous precipitation. The slope of the discharge line 12 was adapted to the flow speed and the retention time of the precipitated reaction products in their original solution. In the discharge line 12, in which the precipitated product continuously flowed, a selective influencing of the product, especially with regard to particle size, occurred.

Both in case a and in case b, the raw lithopone obtained was washed under defined conditions, dried at 105 °C, and analyzed according to known analytical methods.

Results

The particle size is dependent on the precipitation conditions (temperature, pH). The concentration is largely without effect on particle size. A raw lithopone was obtained that consisted of 70.3 weight-percent of BaSO_4 and 29.7 weight-percent ZnS .

The mean particle size of the raw lithopone (b) is 0.15μ ; that of the raw lithopone (a), roughly between 0.03 and 0.07μ . The mean particle size obtained according to b is thus roughly 2 to 3 times greater than that obtained by a. The

particle size obtained according to b is not obtained according to a.

The flow reactor according to the invention can be used wherever the production of precipitates with defined physical properties is required, e.g., for the production of pigments and of aluminum hydroxides. This flow reactor is essentially distinguished by a special nozzle arrangement not derivable from the prior art, which is movably linked with a specially designed discharge line. With regard to the arrangement of nozzles to obtain a mixing effect in the mixture of liquid media, such arrangements are based on completely different objectives. The flow reactor is rather a combination of several partially unknown measures that enables, only in their coordination, the achievement of the object defined. It was not obvious for a person skilled in the art that the coordination of precisely those measures according to the invention would result in the new flow reactor in order to be able to produce precipitates continuously with defined physical properties therewith.

Claims:

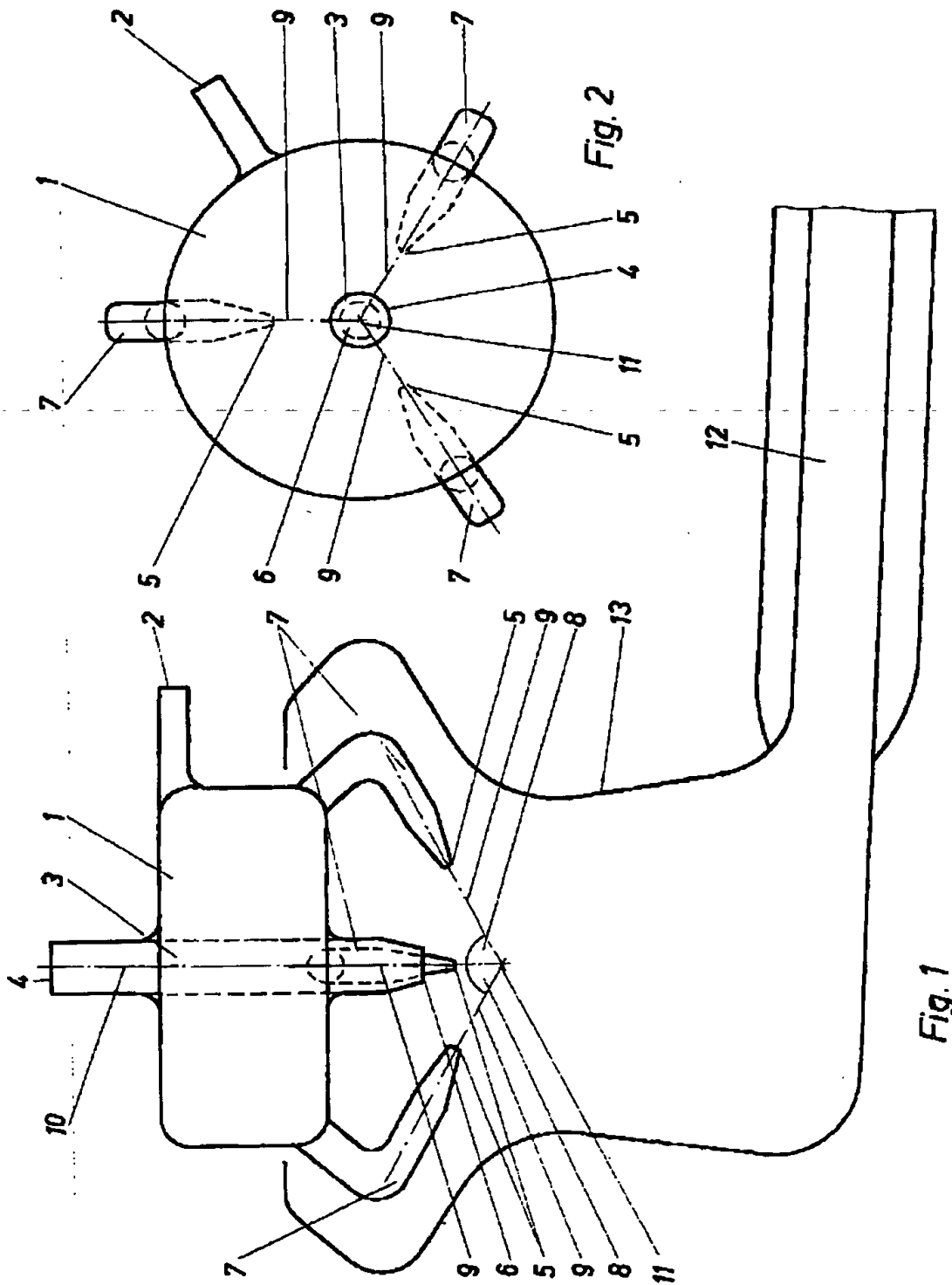
1. Flow reactor for precipitations with multiple inlet nozzles for liquid media, whose extended centerlines have a common point of intersection, and with an outlet for the reaction product, characterized by a vertically arranged central nozzle (3) and at least three secondary nozzles (7) installed surrounding it and at uniform distances from each other, whose direction is determined by an angle between 10 and 80° that each centerline (9) of a secondary nozzle (7) forms with the centerline (10) of the central nozzle (3) in the point of intersection (11) of these lines below the nozzle opening (6) of the central nozzle (3) as well as a feed (13) that is movably connected with a temperature-controllable, sloped discharge line (12), with a preferably circular cross-section.

2. Flow reactor according to claim 1, characterized in that the radius of the nozzle opening (6) of the central nozzle (3) corresponds to the sum of the radii of the nozzle openings (5) of the secondary nozzles of the secondary nozzles [sic] (7).

Printed documents taken into consideration:

German patents No. 222,140; 862,599;
French patents No. 461,446; 1,052,849;
British patents No. 331,928; 756,764.

One sheet of drawings follows





AUSLEGESCHRIFT

1 274 082

Int. Cl.:

B 01 j

C 01 f

U.S. Appl: 10/075,213

Filed 2/13/2002

File: FI5026US CNT

Deutsche Kl.:

12 g - 1/01

12 m - 7/04

12 m - 11/46

Nummer:

1 274 082

Aktenzeichen:

P 12 74 082.8-41 (D 43338)

Anmeldetag:

13. Januar 1964

Auslegetag:

1. August 1968

1

Die Erfindung betrifft einen Strömungsreaktor für Fällungen mit mehreren Einlaßdüsen für flüssige Medien, deren verlängerte Mittellinien einen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen und der mit einem Auslaß für das Reaktionsprodukt versehen ist. Mit diesem Strömungsreaktor können Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften kontinuierlich hergestellt werden.

Es ist bekannt, Fällungen in Vorrichtungen vorzunehmen, in denen das vollständige Mischen flüssiger oder in Flüssigkeiten gelöster Reaktionspartner vor allem durch Rühren mit Hilfe der vielfältigsten mechanischen Rührsysteme erreicht wird. Die Reaktionsprodukte verbleiben noch eine bestimmte Zeit in dem Reaktionsmedium, um die noch nicht umgesetzten Reaktionspartner weiter miteinander reagieren zu lassen und um das gefällte Reaktionsprodukt zu homogenisieren. Diese Vorgänge laufen entweder diskontinuierlich oder halbkontinuierlich ab. Bekannt sind hierfür Vorrichtungen zum Füllen von Pigmenten und Aluminiumhydroxid, die mit Rührwerken versehen sind.

Diesen Vorrichtungen haftet der sehr große Mangel an, daß sich am Rührer und an den Wänden der Vorrichtungen Abscheidungen der Reaktionsprodukte bilden, die ihrerseits die gefällten Reaktionsprodukte, z. B. die kristallisierten, unkontrolliert beeinflussen. Auf diese Weise kommt es zu lokalen Unterschieden in der Übersättigung und damit zur Bildung eines hinsichtlich der Korngröße und der Phasenzusammensetzung inhomogenen Produktes. Das Belassen der gefällten Reaktionsprodukte in dem Reaktionsmedium bringt es mit sich, daß auch die Keimbildung und das Wachstum in einem Gefäß stattfinden. So wirken bereits gebildete Kristalle als Keimbildungskerne. Es entsteht auch hier wieder ein hinsichtlich röntgenographischer Phasenzusammensetzung und Korngröße uneinheitliches Produkt. Dieser Vorgang ist besonders weit verbreitet bei kristallisierten Reaktionsprodukten, die zur Bildung metastabiler Verbindungen neigen. Außerdem ist es mit Hilfe der bekannten Vorrichtungen nicht möglich, die Fällungen kontinuierlich durchzuführen. Infolge aller dieser auftretenden störenden Faktoren ist es nur unter sehr komplizierten Voraussetzungen erreichbar, Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften herzustellen.

Es sind auch zahlreiche Vorrichtungen mit mehreren Einlaßdüsen für flüssige Medien bekannt, deren verlängerte Mittellinien einen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen und die mit einem Auslaß für das Reaktionsprodukt versehen sind.

Strömungsreaktor für Fällungen

Anmelder:

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 116-125

Als Erfinder benannt:

Dr. Dr. Peter Adolf Thießen,

Berlin-Friedrichshagen;

Dr. Ursula Steinike, Berlin-Grünau

2

So ist mit der britischen Patentschrift 765 764 ein kugelförmiger Reaktor zum kontinuierlichen Durchführen von Reaktionen vor allem in der Gasphase bekanntgeworden. An der Innenwand des Reaktors sind zwei Systeme tangential angeordneter Zuführungsdüsen so angebracht, daß die Düsen des einen Systems auf einem großen Kreis an der inneren Oberfläche des Reaktors und die Düsen des anderen Systems auf Kreisen an der inneren Oberfläche des Reaktors liegen, wobei die Kreise des einen Systems zu dem großen Kreis des anderen Systems auf der inneren Oberfläche senkrecht zueinander verlaufen. Die Ströme, die aus den Düsen der beiden Systeme austreten, fließen an der Innenwand des kugelförmigen Reaktors entlang und treffen an dieser rechtwinklig aufeinander. Das Mischen und teilweise auch die Reaktion der aus den beiden Düsen systemen austretenden Reaktionspartner erfolgt also im wesentlichen an der Innenwand des Reaktors unter aktiver Beteiligung der Wand selbst. Für das Abführen der gasförmigen Reaktionsprodukte ist im oberen Teil des Reaktors ein Auslaß angebracht.

In der Patentschrift wird angegeben, daß sich der Reaktor auch für kontinuierliche Reaktionen in der flüssigen Phase eignen soll. Das trifft aber nicht für den Fall zu, wo durch Reaktionen in der flüssigen Phase Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften, wie z. B. hinsichtlich Korngröße, röntgenographische Phasenzusammensetzung, erhalten werden sollen. Mit dem Reaktor lassen sich keine derartigen Fällungen erhalten, da das Mischen und die Reaktion an der Innenwand des Reaktors erfolgen, wobei sich die Wandreaktion störend auf die Fällungen auswirkt. So scheiden sich an der Wand Reaktionsprodukte ab, die ihrerseits die sich im unteren Teil des Reaktors ansammelnden gefällten Reaktionsprodukte unkontrolliert beeinflussen.

In der französischen Patentschrift 1 052 849 werden ein Verfahren und Vorrichtungen zur Mischung von Flüssigkeiten oder verflüssigten Stoffen beschrieben, wobei diese Flüssigkeiten oder verflüssigten Stoffe auch feste Stoffe in feinverteiltem Zustand enthalten können. Die Vorrichtungen sind zur Bereitung von Mischungen, Emulsionen oder Dispersionen vorgesehen. Zwischen zwei oder mehreren Stoffen können in diesen Vorrichtungen auch Reaktionen ablaufen, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren. Das Mischen und Inberührungbringen der Flüssigkeiten oder verflüssigten Stoffe erfolgt in einem Behälter durch ein oder mehrere Paare sich gegenüberstehender koaxialer Düsen, die in eine Flüssigkeit eintauchen. Die aus den Düsen tretenden Flüssigkeitsströme treffen sich in einem zwischen den Düsen gelegenen Punkt (Mischungszone). Mittels der Vorrichtungen lassen sich durch Reaktion im flüssigen Medium aber keine Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften herstellen. Das Mischen der Reaktionspartner ist hierfür unzureichend, und die gefällten Reaktionsprodukte, die sich in dem unteren Teil des die Düsen umgebenden Behälters ansammeln und teilweise an diesem abscheiden, werden durch die abgeschiedenen Reaktionsprodukte unkontrolliert beeinflusst, so daß nur ein hinsichtlich röntgenographischer Phasenzusammensetzung und Korngröße uneinheitliches Fällprodukt entsteht.

Auch mittels der in der britischen Patentschrift 331 928 beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von Emulsionen und Dispersionen lassen sich, vor allem wegen störender Wandeinflüsse und unzureichender Mischung, keine Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften herstellen. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen aus mindestens zwei in einer Kammer angeordneten, sich gegenüberstehenden Sprühdüsen. Durch jede der Düsen wird eine Flüssigkeit, z. B. ein Öl, mittels Dampf, Luft oder einem anderen geeigneten Gas in der Art eines Zerstäubers versprüht. Die Vermischung der beiden versprühten Flüssigkeiten erfolgt in einer Mischungszone zwischen den beiden Düsen. Die so mehr oder weniger gut gemischte (emulgierte oder dispergierte) Flüssigkeit tropft oder rieselt an der Kammerwand entlang in eine Vorlage, aus der sie entfernt oder auch erneut den Sprühdüsen zugeführt werden kann.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, mit deren Hilfe es möglich ist, chemische Umsetzungen in flüssigen Medien zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungen, deren physikalische Eigenschaften definiert sind, unter Ausschaltung von störenden Wandeinflüssen und unter gleichzeitiger intensiver Mischung flüssiger und bzw. oder in Flüssigkeiten gelöster anorganischer und bzw. organischer Reaktionspartner, durchzuführen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch einen Strömungsreaktor für Fällungen mit mehreren Einlaßdüsen für flüssige Medien, deren verlängerte Mittellinien einen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen und der mit einem Auslaß für das Reaktionsprodukt versehen ist. Dieser Strömungsreaktor ist gekennzeichnet durch eine senkrecht angeordnete Mitteldüse und mindestens drei diese umgebende, in gleichmäßigem Abstand voneinander angebrachte Nebendüsen, deren Richtung durch einen Winkel zwischen 10 und 80° bestimmt wird, den jede Mittellinie einer Nebendüse mit der Mittellinie der Mitteldüse im Schnittpunkt

dieser Linien unterhalb der Düsenöffnung der Mitteldüse bildet sowie einer Zuführung, die mit einer temperierbaren geeigneten Ableitung, von vorzugsweise kreisförmigem Querschnitt, beweglich verbunden ist. Der Radius der Düsenöffnung der Mitteldüse sollte der Summe der Radien der Düsenöffnungen der Nebendüsen entsprechen.

Wie die Aufgabe im einzelnen gelöst wird bzw. wie der Strömungsreaktor ausgestaltet ist, veranschaulicht eine Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes an Hand einer schematischen Zeichnung. Hierdurch wird die Anordnung des Strömungsreaktors erkennbar dargelegt. Gleichzeitig wird seine Wirkungsweise für eine Benutzung erläutert. Die Erfindung beschränkt sich aber nicht auf die Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine Vorderansicht des Strömungsreaktors, Fig. 2 eine Draufsicht einer Anordnung der Düsen.

Eine mit Anschlüssen 2, 4 für Vorratsgefäße für anorganische und/oder organische Reaktionspartner verbundene Anordnung von Düsen 3, 7 ist mit einer verschlossenen temperierbaren Ableitung 12 mit kreisförmigem Querschnitt über eine senkrecht angeordnete Zuführung 13 mittel- oder unmittelbar und horizontal beweglich verbunden. Die Anordnung der Düsen 3, 7 besteht aus einer in einem Zwischengefäß 1, das einen Anschluß 2 für ein Vorratsgefäß enthält, konzentrisch und senkrecht angeordneten Mitteldüse 3, die einen Anschluß 4 für ein weiteres Vorratsgefäß enthält, und drei am unteren Teil des Zwischengefäßes 1 in gleichmäßigem Abstand voneinander angebrachten und mit Öffnung 5 zur Öffnung 6 der Mitteldüse 3 gleichmäßig gerichteten Nebendüsen 7. Die Richtung jeder Nebendüse 7 wird durch einen Winkel 8 bestimmt, den jede Mittellinie 9 einer Nebendüse 7 mit der Mittellinie 10 der Mitteldüse 3 im Schnittpunkt 11 dieser Linie unterhalb der Öffnung 6 der Mitteldüse 3 bildet. Der Winkel 8 für die Richtung jeder Nebendüse 7 liegt gleichmäßig für jede Nebendüse 7 zwischen 10 bis 80°. (Im Bereich des Schnittpunktes 11 der Mittellinie 9, 10 treffen bei der Benutzung des Strömungsreaktors die aus den Düsen 3, 7 austretenden Flüssigkeitsstrahlen zu einer Zone, der Mischungszone, zusammen.) Der Radius der Öffnung 6 der Mitteldüse 3 entspricht der Summe der Radien der Öffnungen 5 der Nebendüsen 7. Alle Düsen 3, 7 sind starr und genau justiert angeordnet. Zweckmäßiger ist es jedoch, alle Düsen 3, 7 auswechselbar anzuordnen, um eine genaue Justierung der aus den Düsen 3, 7 austretenden Flüssigkeitsstrahlen und eine Variation der Größe der Öffnungsradien, entsprechend den Abhängigkeiten, zu ermöglichen. So besteht eine wichtige Abhängigkeit zwischen der Austrittsgeschwindigkeit der flüssigen Medien aus den Düsen 3, 7 und den Öffnungsradien der Düsen 3, 7. Die Form der Düsenöffnung ist ohne nennenswerten Einfluß.

Die verschlossene temperierbare Ableitung 12 ist über eine senkrecht angeordnete Zuführung 13 mit der Anordnung der Düsen 3, 7 mittel- oder unmittelbar und horizontal beweglich verbunden. Die Verbindung zwischen Zuführung 13 und Ableitung 12 ist starr oder auswechselbar. Die Länge der Zuführung 13 und damit der Abstand der Ableitung 12 von der Mischzone ist von der Austrittsgeschwindigkeit der flüssigen Medien aus den Düsen 3, 7 abhängig und wird von dieser bestimmt. Die Ableitung 12 hat

einen kreisförmigen Querschnitt. Die Größe des Querschnitts und die Länge der Ableitung 12 hängt von der Art und der Menge der zu fällenden Reaktionsprodukte ab. Die Neigung der Ableitung 12 wird auf die Strömungsgeschwindigkeit und die Verweilzeit der in ihrem Medium befindlichen Reaktionsprodukte abgestimmt. In bestimmten Abständen kann die Ableitung 12 Öffnungen enthalten, z. B. zur Zugabe von Lösungsgenossen, zur Anbringung von Einrichtungen zur Temperaturmessung, pH-Messung usw.

Bei der Benutzung des erfindungsgemäßen Strömungsreaktors wird durch die Mitteldüse 3 ein in einem flüssigen Medium befindlicher anorganischer oder organischer Reaktionspartner gedrückt. Durch die Nebendüsen 7 wird der zweite auch in einem flüssigen Medium befindliche anorganische oder organische Reaktionspartner gedrückt. Alle sich ergebenden Flüssigkeitsstrahlen vereinigen sich unterhalb der Öffnung 6 der Mitteldüse 3 zu der Mischungszone unter intensiver Mischung und gleichzeitiger Fällung. Das in einem Medium befindliche gefällte anorganische oder organische Reaktionsprodukt fließt durch die Zuführung 13 kontinuierlich in die Ableitung 12. In der Ableitung 12, in der das Reaktionsprodukt kontinuierlich weiterfließt, findet eine gezielte Beeinflussung des Produktes statt, so daß es nach dem kontinuierlichen Verlassen der Ableitung 12 mit definierten physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Korngröße, röntgenographische Phasenzusammensetzung, vorliegt.

Durch folgende zwei Beispiele soll die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Strömungsreaktors für seine Benutzung, im Vergleich zur traditionellen Art und Weise der Herstellung von Fällungen, noch näher erläutert werden. Im Beispiel 1 wird die Herstellung von Aluminiumoxid mit hohem Kristallinitätsgrad für katalytische Zwecke und im Beispiel 2 die Herstellung von Rohlithopone beschrieben. Die Benutzung des Strömungsreaktors ist aber nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

Ausgangssubstanzen

1. Natriumaluminatlösung (etwa 8,8 g Aluminium pro Liter und 1,25% Natrium) wurde mit 4%iger Salpetersäure gefällt.
2. Wäßrige Aluminiumnitratlösung (etwa 8,8 g Aluminium pro Liter) wurde mit 10%igem Ammoniak gefällt.

Beschreibung der Herstellung

Die Herstellung des Aluminiumhydroxids erfolgte sowohl in der traditionellen Art und Weise (im folgenden mit a bezeichnet) als auch mit dem Strömungsreaktor (im folgenden mit b bezeichnet). In beiden Fällen wurden pH-Bereiche von 5, 7 9 mit einer pH-Wert-Konstanz von $\pm 0,1$ und Temperaturen von 30, 90° C mit einer Konstanz von $\pm 0,05^\circ$ C eingehalten.

Im Fall a wurden die Fällungen in einem temperierten Glasbehälter unter Rühren vorgenommen, wobei die Dosierung der Ausgangslösungen (Natriumaluminatlösung bzw. Aluminiumnitratlösung und Salpetersäure bzw. Ammoniak) aus Gefäßen erfolgte,

die nach dem Prinzip der Mariotteschen Flaschen arbeiteten. Durch das Rühren wurde eine vollständige Mischung der zulaufenden Lösungen erreicht. Das gefällte Reaktionsprodukt wurde nach einer gewissen Zeit in der Mutterlauge belassen und gerührt, um die noch nicht umgesetzten Lösungen weiterreagieren zu lassen und die entstandene kristalline Fällung zu homogenisieren. Am Rührer und an den Wänden des Glasbehälters bildeten sich Abscheidungen der Reaktionsprodukte, die ihrerseits die gefällten kristallinen Reaktionsprodukte beeinflussten.

Im Fall b wurde mit einem Strömungsreaktor aus Glas gearbeitet, der die Nebendüsen 7 und eine verschlossene temperierbare Ableitung 12 aufwies. Die Ableitung 12 enthielt in bestimmten Abständen Öffnungen, in denen Einrichtungen zur Temperatur- und pH-Messung angebracht waren. Die Fällungen wurden so vorgenommen, daß durch die Mitteldüse 3 die Aluminiumlösung (Natriumaluminat- bzw. Aluminiumnitratlösung) gedrückt wurde, die sich in der Mischungszone 11 mit der Salpetersäure bzw. dem Ammoniak unter intensiver Mischung und gleichzeitiger Fällung vereinigten. Das Reaktionsprodukt trat über die Zuführung 13 in die Ableitung 12 ein. Die Neigung der Ableitung 12 war auf die Strömungsgeschwindigkeit und die Verweilzeit der gefällten Reaktionsprodukte in ihrer Mutterlauge abgestimmt. In der Ableitung 12, in der das gefällte Produkt kontinuierlich abfloß, fand eine gezielte Beeinflussung des Produktes statt, so daß nach dem Verlassen der Ableitung 12 gefällte kristalline Produkte mit definierten physikalischen Eigenschaften, wie Korngröße und röntgenographische Phasenzusammensetzung, vorlagen.

Sowohl im Fall a als auch im Fall b wurden die erhaltenen Produkte unter definierten Bedingungen gewaschen, bei 105° C getrocknet und ein Teil 4 Stunden bei 450° C geglüht. Die gefällten Produkte und die geglühten Produkte werden nach verschiedenen bekannten Analysemethoden analysiert.

Ergebnisse

Die Ausbildung der Hydroxide ist weitgehend abhängig von den Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration, pH). Entsprechend diesen Bedingungen bilden sich Böhmit, Bayerit und Hydrargillit.

Die Hydroxide (a) sind häufig amorph bzw. rein qualitativ gesehen wesentlich weniger kristallin als die Hydroxide (b) und zeigen auch nicht die reproduzierbare Abhängigkeit vom pH.

Durch Glühen der Hydroxide bei 450° C, 4 Stunden, entstehen die Oxide. Der kristalline Anteil liegt bei allen Oxiden (a) um etwa 25%, bei allen Oxiden (b) bei etwa 60%. Diese Tatsache ist durch die unterschiedliche Kristallinität der Hydroxide (a) und (b) bedingt. Der Kristallinitätsgrad der Hydroxide (b) liegt höher als der der Hydroxide (a).

Die röntgenographische Phasenanalyse hat ergeben, daß die Oxide (b) einwandfrei zu identifizieren sind. Eine eindeutige Zuordnung der Oxide (a) ist nicht immer möglich. Es treten im allgemeinen nur ein bis drei Reflexe auf, die typisch für alle Aluminiumoxide (außer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sind. Die Oxide (b) und auch die Hydroxide (b) sind röntgenographisch definierbar und in ihrer Zusammensetzung einheitlich.

Die Oxide (a) und Hydroxide (a) zeigen keine definierten kristallographischen Formen. Demgegenüber

sind die Hydroxide (b) und Oxide (b) sehr gleichmäßig ausgebildet, sogar oft kugelig.

Die Hydroxide (b) und Oxide (b) zeigen eine gleichmäßige Kornverteilungskurve, deren Maximum immer konstant bei $0,25 \mu$ liegt, während die Hydroxide (a) und Oxide (a) mehrere Korngrößenmaxima aufweisen.

Die katalytischen Eigenschaften der Oxide (b) sind wesentlich besser als die der Oxide (a).

Beispiel 2

Ausgangssubstanzen

1 molare wässrige Zinksulfatlösung wurde mit 1 molarer wässriger Bariumsulfidlösung gefällt.

Beschreibung der Herstellung

Die Herstellung der Rohlithopone erfolgte sowohl in der traditionellen Art und Weise (im folgenden mit a bezeichnet) als auch mit dem Strömungsreaktor (im folgenden mit b bezeichnet). In beiden Fällen wurden pH-Bereiche von 4, 6, 8 mit einer pH-Wertkonstanz von $\pm 0,1$ und Temperaturen von 30, 60, 90° C mit einer Konstanz von $\pm 0,05^\circ$ C erhalten.

Im Fall a wurden die Fällungen in der Art, wie sie im Beispiel 1 beschrieben wurde, durchgeführt.

Im Fall b entsprach der verwendete Strömungsreaktor der im Beispiel 1 verwendeten Ausführungsform. Die Fällungen wurden so vorgenommen, daß durch die Mitteldüse 3 die Zinksulfatlösung gedrückt wurde, die sich in der Mischungszone 11 mit dem Bariumsulfid unter intensiver Mischung und gleichzeitiger Fällung vereinigte. Die Neigung der Ableitung 12 war auf die Strömungsgeschwindigkeit und die Verweilzeit der gefällten Reaktionsprodukte in ihrer Mutterlauge abgestimmt. In der Ableitung 12, in der das gefällte Produkt kontinuierlich abfloß, fand eine gezielte Beeinflussung des Produktes, vor allem hinsichtlich der Korngröße, statt.

Sowohl im Fall a als auch im Fall b wurde die erhaltene Rohlithopone unter definierten Bedingungen gewaschen, bei 105° C getrocknet und nach bekannten Analysenmethoden analysiert.

Ergebnisse

Die Korngröße ist abhängig von den Fällungsbedingungen (Temperatur, pH). Die Konzentration ist weitgehend ohne Einfluß auf die Korngröße. Es wurde eine Rohlithopone erhalten, die aus 70,3 Gewichtsprozent BaSO_4 und 29,7 Gewichtsprozent ZnS bestand.

Die mittlere Korngröße der Rohlithopone (b) liegt bei $0,15 \mu$, die der Rohlithopone (a) etwa zwischen $0,03$ und $0,07 \mu$. Die nach b erhaltene mittlere Korngröße ist also etwa 2- bis 3mal größer als die nach a

erhaltene. Die nach b erhaltene Korngröße wird nach a nicht erreicht.

Der erfindungsgemäße Strömungsreaktor kann dort überall Verwendung finden, wo die Herstellung von Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften erforderlich ist, z. B. zur Herstellung von Pigmenten und von Aluminiumhydroxiden. Dieser Strömungsreaktor zeichnet sich im wesentlichen durch eine aus dem Stand der Technik nicht ableitbare besondere Düsenanordnung, die mit einer besonders ausgebildeten Ableitung beweglich verbunden ist, aus. Soweit es sich um die Anordnung von Düsen zur Erreichung eines Mischeffektes bei der Mischung von flüssigen Medien überhaupt handelt, liegen derartigen Anordnungen völlig andere Aufgabenstellungen zugrunde. Bei dem Strömungsreaktor handelt es sich vielmehr um die Zusammenfassung mehrerer teilweise nicht bekannter Maßnahmen, die erst in ihrem Zusammenwirken die Lösung der gestellten Aufgaben ermöglichen. Es war für einen Fachmann auch nicht voraussehbar, daß das Zusammenwirken gerade der erfindungsgemäßen Maßnahmen zu dem neuen Strömungsreaktor führen würde, um mit diesem Fällungen mit definierten physikalischen Eigenschaften kontinuierlich herstellen zu können.

Patentansprüche:

1. Strömungsreaktor für Fällungen mit mehreren Einlaßdüsen für flüssige Medien, deren verlängerte Mittellinien einen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen, und mit einem Auslaß für das Reaktionsprodukt, gekennzeichnet durch eine senkrecht angeordnete Mitteldüse (3) und mindestens drei diese umgebende, in gleichmäßigem Abstand voneinander angebrachter Nebendüsen (7), deren Richtung durch einen Winkel zwischen 10 und 80° bestimmt wird, den jede Mittellinie (9) einer Nebendüse (7) mit der Mittellinie (10) der Mitteldüse (3) im Schnittpunkt (11) dieser Linien unterhalb der Düsenöffnung (6) der Mitteldüse (3) bildet sowie einer Zuführung (13), die mit einer temperierbaren geeigneten Ableitung (12), von vorzugsweise kreisförmigem Querschnitt, beweglich verbunden ist.

2. Strömungsreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Radius der Düsenöffnung (6) der Mitteldüse (3) der Summe der Radien der Düsenöffnungen (5) der Nebendüsen der Nebendüsen (7) entspricht.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 222 140, 862 599; französische Patentschriften Nr. 461 446,

1 052 849;

britische Patentschriften Nr. 331 928, 765 764.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Nummer: 1 274 082
 Int. Cl.: B 01 j
 Deutsche Kl.: 12 g - 1/01
 Auslegetag: 1. August 1968

